

## Reducing content of adsorbable organic halogen in waste water

**Publication number:** DE4302306 (A1)

**Publication date:** 1994-08-04

**Inventor(s):**

**Applicant(s):** ERDOELCHEMIE GMBH [DE] +

**Classification:**

- **international:** **C02F1/70; C02F1/72; C02F9/00; C07D301/26; C02F1/70; C02F1/72; C02F9/00; C07D301/00;** (IPC1-7): B01J25/00; B01J25/02; C02F1/70; C07D301/26; C07D303/04

- **European:** C02F1/70; C02F1/72K; C02F9/00E; C07D301/26

**Application number:** DE19934302306 19930128

**Priority number(s):** DE19934302306 19930128

**Cited documents:**

DEB1141631 (A)

### Abstract of **DE 4302306 (A1)**

The adsorbable organic halogen (AOX) content of waste water is reduced by treating the water, in the sump phase or trickle phase, at 20-100 deg.C and 1-20 bars with an excess of H<sub>2</sub>, on a catalyst contg. Ni or Co. The waste water contains a high loading of inorganic salts, with 10-50 g/l (20-40 g/l) of inorganic halide, calc. as chloride. The Ni or Co are used as Raney catalysts. Treatment is continuous, at 30-90 (40-85) deg.C and 5-15 bars, pH 6-9 (6-8), and water feed of LHSV is 1-50/h (1-10/h), w.r.t. catalyst vol..

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

L1 ANSWER 3 OF 3 HCAPLUS COPYRIGHT 2011 ACS on STN  
AN 1994:586322 HCAPLUS Full-text  
DN 121:186322  
OREF 121:33721a,33724a  
TI Removal of AOX from wastewaters  
PA EC Erdoelchemie GmbH, Germany  
SO Ger. Offen., 6 pp.  
CODEN: GWXXBX  
DT Patent  
LA German  
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	----
-----					
PI	DE 4302306	A1	19940804	DE 1993-4302306	
	19930128 <-				
PRAI	DE 1993-4302306		19930128		
AB	Adsorbable organic halogens (AOX) are treated by catalytic hydrogenation at 20-100° and 1-20 bar on Ni or Co catalysts.				
RE.CNT	1	THERE ARE 1 CITED REFERENCES AVAILABLE FOR THIS RECORD			
		ALL CITATIONS AVAILABLE IN THE RE FORMAT			

L2 ANSWER 3 OF 3 WPIX COPYRIGHT 2011 THOMSON REUTERS on STN  
 AN 1994-241522 [199430] WPIX Full-text  
 DNC C1994-110395 [199430]  
 TI Reducing content of adsorbable organic halogen in waste water -  
 by  
 treating with hydrogen@ on catalyst containing cobalt or nickel,  
 especially for  
 water from production of propylene oxide or epichlorohydrin  
 DC D15; E19; J01  
 PA (ERDO-C) EC ERDOELCHEMIE GMBH  
 CYC 1  
 PI DE 4302306 A1 19940804 (199430)\* DE 6[0]  
 <--  
 ADT DE 4302306 A1 DE 1993-4302306 19930128  
 PRAI DE 1993-4302306 19930128  
 IPCR C02F0001-70 [I,A]; C02F0001-70 [I,C]; C02F0001-72 [I,A]; C02F0001-  
 72  
 [I,C]; C02F0009-00 [I,A]; C02F0009-00 [I,C]; C07D0301-00 [I,C];  
 C07D0301-26 [I,A]  
 EPC C02F0001-70; C02F0001-72K; C02F0009-00E; C07D0301-26  
 AB DE 4302306 A1 UPAB: 20050509  
 The adsorbable organic halogen (AOX) content of waste water is  
 reduced by treating the water, in the sump phase or trickle phase,  
 at 20-100 deg.C and 1-20 bars with an excess of H<sub>2</sub>, on a catalyst  
 containing Ni or Co. The waste water contains a high loading of  
 inorganic salts, with 10-50 g/l (20-40 g/l) of inorganic halide,  
 calculate as chloride. The Ni or Co are used as Raney catalysts.  
 Treatment is continuous, at 30-90 (40-85) deg.C and 5-15 bars, pH  
 6-9 (6-8), and water feed of LHSV is 1-50/h (1-10/h), w.r.t.  
 catalyst volume.  
 USE/ADVANTAGE - The waste water is from the preparation of  
 propylene oxide by the chlorohydrin process, or the preparation of  
 epichlorohydrin (claimed). The waste water may also be from  
 various chemical processes, and contains, e.g. ethylene dichloride,  
 vinyl chloride, or halogenated alcohols, ethers, aldehydes or  
 carboxylic acids. The treated water may be passed to a biological  
 sewage plant, to give water with an ecologically acceptable AOX  
 content. The process is economical and continuous, and avoids the  
 use of expensive noble metals.  
 MC CPI: D04-A01P; D04-B06; E10-C04F; E10-D01D; E10-E04J; E10-E04M2;  
 E10-H01C;  
 E10-H04; E10-H04C3; E11-Q02; E31-A03; J01-D; J04-E01; N02-  
 B01;  
 N02-C01; N06-C



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 02 306 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 02 F 1/70**  
C 07 D 303/04  
// C 07 D 301/26, B 01 J  
25/00, 25/02

②1 Aktenzeichen: P 43 02 306.1  
②2 Anmeldetag: 28. 1. 93  
④3 Offenlegungstag: 4. 8. 94

DE 43 02 306 A 1

⑦1 Anmelder:  
EC Erdölchemie GmbH, 50765 Köln, DE  
  
⑦4 Vertreter:  
Pfeffer, W., Rechtsanwalt., 5090 Leverkusen

⑦2 Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

⑤4 Verfahren zur Verminderung des AOX-Gehaltes von AOX-haltigen Abwässern

⑤7 Abwässer, die einen Gehalt an AOX (Adsorbable Organic Halogens) haben, können durch katalytische Hydrierung von einem großen Teil des AOX-Gehaltes befreit werden. Hierzu werden solche Abwässer in der Sumpfhase oder in der Rieselphase bei 20 bis 100°C und bei 1 bis 20 bar an einem Nickel oder Kobalt enthaltenden Katalysator behandelt.

DE 43 02 306 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Abwässern mit einem Gehalt an AOX (Adsorbable Organic Halogens) mit dem Ziel der Verminderung des AOX-Gehaltes. Die Behandlung wird an Nickel oder Kobalt enthaltenden Katalysatoren mit Wasserstoff durchgeführt.

Der AOX-Gehalt von Abwässern, die in allgemeine Wasserressourcen, wie Flüsse oder Grundwasser, entlassen werden, wird in zunehmendem Maße unter ökologischen Gesichtspunkten als sehr bedenklich angesehen. Um industrielle Einleiter von AOX-befrachteten Abwässern von einer solchen Einleitung in die Umwelt abzuhalten, wird von den Behörden für die AOX-Fracht in solchen Abwässern, auch nach Durchlaufen von Kläranlagen, eine Umweltabgabe gefordert oder die Einleitung völlig untersagt. Übliche physikalische und chemische Methoden zur Abwasserbehandlung, wie Flockung, Verseifung, Fällung, katalysierte Verseifung, Ozonbehandlung, UV-Behandlung, Behandlung mit UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Ozon, Adsorption, etwa an Aktivkohle, Braunkohlenstaub oder Adsorberharzen, Naßoxidation, Extraktion oder Strippen, ergeben bei wirtschaftlich vertretbarem Aufwand häufig keine nennenswerte Erniedrigung des AOX-Gehaltes. Andererseits ergibt auch eine biologische Behandlung in Kläranlagen in vielen Fällen keine ausreichende Verminderung des AOX-Gehaltes.

Es ist bereits versucht worden, Abwässer mit einem AOX-Gehalt durch katalytische Hydrierung unter Bildung von Chlorwasserstoff (gegebenenfalls Bromwasserstoff) in Gegenwart von Wasserstoff zu behandeln; hierbei wurde bislang mit Katalysatoren, die beispielsweise Palladium, Platin oder Rhodium auf Trägern, wie Kohle oder Aluminiumoxid enthalten, gearbeitet (AIChE Journal 38 (1992), 1003). Das beschriebene Verfahren wurde jedoch nicht kontinuierlich durchgeführt und erfordert lange Verweilzeiten.

Spezielle Abwässer mit einem hohen Gehalt an AOX bei geringem Volumen konnten bisher durch Behandlung mit Adsorberharzen von einem Teil des AOX-Gehaltes befreit werden (Chem. Ing. Tech. 56 (1984), 242), jedoch ist dieses Verfahren nur bei speziellen Chlorkohlenwasserstoffen als AOX-Verursacher und hohen Gehalten an AOX sinnvoll.

Gegenüber den bisherigen Bemühungen war ein wirtschaftlich günstiger Weg gesucht. Dieser sollte eine kontinuierliche Fahrweise beinhalten und die bisher beschriebenen teuren Edelmetallkatalysatoren ersetzen. Es wurde gefunden, daß dies unter Verwendung von Nickel oder Kobalt enthaltenden Katalysatoren gelingt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung des AOX-Gehaltes von AOX-haltigen Abwässern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Abwässer in der Sumpfhase oder in der Rieselpase bei 20 bis 100°C, bevorzugt bei 30 bis 90°C, besonders bevorzugt bei 40 bis 85°C und bei 1 bis 20 bar, bevorzugt bei 5 bis 15 bar mit überschüssigem Wasserstoff an einem Nickel oder Kobalt enthaltenden Katalysator behandelt werden.

AOX-haltige Abwässer, die erfindungsgemäß behandelt werden können, können aus verschiedenen Bereichen der chemischen Technik stammen, in denen chlor(brom)-haltige organische Stoffe entstehen. Solche halogenhaltigen organischen Stoffe sind beispielsweise: Ethylendichlorid, Vinylchlorid, halogenhaltige Alkohole, halogenhaltiger Ether, halogenhaltige Aldehyde und Carbonsäuren.

Insbesondere stammen solche halogenhaltigen organischen Stoffe aus der Herstellung von Epichlorhydrin bzw. Propylenoxid über den Chlorhydrinweg. Abwässer der genannten Art sind häufig zusätzlich noch stark salz- und sedimenthaltig, was andere (gängige) Verfahren stark beeinträchtigt.

Der Gehalt an AOX bewegt sich im Bereich von 5 bis 150 mg/l; das entspricht 5 bis 150 ppm. Insbesondere beträgt der Gehalt an AOX 7 bis 80 ppm. Der Gesamtgehalt an organischen Verbindungen (Total Organic Compound TOC) beträgt 100 bis 1500 mg/l, insbesondere 250 bis 800 mg/l. Zusätzlich tritt anorganisches Halogenid (im allgemeinen Chlorid) aus der Salzfracht im Gesamtwert von 10 bis 50 g/l (berechnet als Cl<sup>-</sup>), insbesondere 20 bis 40 g/l (berechnet als Cl<sup>-</sup>) auf.

Als Katalysatoren kommen solche mit einem Gehalt an Nickel oder Kobalt in Frage. Hierbei kann Nickel oder Kobalt auf Trägern, wie Kohle, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bims oder anderen dem Fachmann bekannten Trägern abgeschieden sein. Ferner kommt Nickel oder Kobalt in Form von suspendierten Metallpulvern in Frage. Ferner können Nickel oder Kobalt in Form von Skelett-Katalysatoren, beispielsweise als Raney-Nickel oder als Raney-Kobalt eingesetzt werden. Solche Skelett-Katalysatoren sind bekannt und können neben dem Nickel oder Kobalt oder einem Gemisch beider zusätzlich noch Eisen, restliches Aluminium oder Alkalihydroxid aus der Herstellung enthalten. Für eine Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Flüssigphase (Sumpfhase) kommen grundsätzlich alle genannten Katalysatorformen in Frage. Für eine Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Rieselpase eignen sich vornehmlich die genannten Trägerkatalysatoren oder Skelett-Katalysatoren als Katalysatorformen. In bevorzugter Weise werden die genannten Skelett-Katalysatoren eingesetzt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das zu behandelnde Abwasser auf einen pH-Wert von 6 bis 9, bevorzugt 6 bis 8 eingestellt.

Überschüssiger Wasserstoff wird in einer Menge von 5 bis 100 000 Mol H<sub>2</sub> pro Äquivalent organisches Halogenid, bevorzugt in einer Menge von 10 bis 10 000 Mol eingesetzt. Der Wasserstoff kann als reiner oder technisch reiner Wasserstoff eingesetzt werden. Der Wasserstoff kann aber auch mit unter den Reaktionsbedingungen inerten Gasen verdünnt werden, beispielsweise mit N<sub>2</sub>, Edelgasen, Methan, Ethan oder anderen niederen Kohlenwasserstoffen. Beispielsweise kann ein in petrochemischen Anlagen häufig vorliegendes wasserstoffreiches sogenanntes Restgas mit etwa 80 Vol.-% H<sub>2</sub> und größeren Mengen an Methan eingesetzt werden.

Das zu behandelnde Abwasser wird mit einer LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) von 1–50 h<sup>-1</sup>, bevorzugt von 1–10 h<sup>-1</sup>, bezogen auf das Katalysatorvolumen, durch einen geeigneten Reaktor geführt.

Extremwerte für hohe bzw. geringe Katalysatorbelastung sind beispielsweise (bei 100 ml Katalysatorvolumen):

a) LHSV = 50 h<sup>-1</sup> bei AOX : 150 ppm; 40 l H<sub>2</sub>/h, entspricht 1,8 Mol H<sub>2</sub>/h; bei 0,2 Mol organischem Monohalogenid (gerechnet als Cl<sup>-</sup>) entspricht das 9 Mol H<sub>2</sub>/Äquivalent Cl<sup>-</sup>.

b)  $LHSV = 1 \text{ h}^{-1}$  bei  $AOX = 5 \text{ ppm}$ ;  $120 \text{ l H}_2/\text{h}$  entspricht  $5,4 \text{ Mol H}_2/\text{h}$ ; bei  $6,3 \cdot 10^{-5} \text{ Mol organischen Monohalogenid}$  entspricht das  $85\,000 \text{ Mol H}_2/\text{Äquivalent Cl}^-$ .

In der Praxis werden Werte zwischen a) und b) vorkommen.

Die erfindungsgemäß behandelten Abwässer können sodann in einer nachgeschalteten biologischen Kläranlage zur Erreichung ökologisch unbedenklicher AOX-Werte nachbehandelt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt eine starke Reduktion der AOX-Werte bei technisch gut handhabbaren Bedingungen, was sich positiv auf den Energieaufwand und den allgemeinen Kostenaufwand auswirkt. Diese Reduktion beträgt 30 bis 90% des ursprünglich vorhandenen AOX, in vielen Fällen 35 bis 70%.

#### Beispiele

Eingesetzte Katalysatoren (jeweils 100 ml):

a) Raney-Nickel, 6 mm Pellets (55-t der Fa. Bayer AG).

b) Raney-Nickel, 3 mm Pellets (55-t der Fa. Bayer AG).

Das eingesetzte Abwasser, dessen AOX-Wert vermindert werden sollte, hatte folgende Eigenschaften (Schwankungen während des laufenden Betriebs):

AOX	10—27 mg/l
TOC	300—500 mg/l
$\text{Cl}^- (\text{CaCl}_2)$	30—35 g/l
pH	6—8

Die hauptsächlich AOX verursachenden Komponenten sind: 1-Chlor-propanol-2, 2-Chlor-propanol-1, 2-Chlor-propandiol-1,3, 1-Chlor-propandiol-2,3, 1,1'-Dichlor-diisopropylether und 1,2-Dichlor-propan.

Folgende Ergebnisse wurden in einer Druckapparatur in kontinuierlicher Weise erzielt:

## Versuche wurden in der Flüssigphase (Sumpphase) durchgeführt

Katalysator: Bayer 55-t, 6 mm Pellets

Beispiel	Reaktor- temperatur (°C)	Reaktor- druck (bar)	H <sub>2</sub> [l/h]	LHSV [h <sup>-1</sup> ]	AOX-Gehalt Abwasser (Eingang)	AOX-Gehalt Abwasser (Ausgang)	Abreinigung des AOX (%)
1	60	10	43	1	15-27	2-5	71-87
2	60	10	43	2	10-17	6-8	40-53
3	60	10	80	10	16	10	38

## Versuch wurde in der Flüssigphase (Sumpphase) durchgeführt

Katalysator: Bayer 55-t, 3 mm Pellets

Beispiel	Reaktor- temperatur (°C)	Reaktor- druck (bar)	H <sub>2</sub> [l/h]	LHSV [h <sup>-1</sup> ]	AOX-Gehalt Abwasser (Eingang)	AOX-Gehalt Abwasser (Ausgang)	Abreinigung des AOX (%)
4	60	10	40	1	18	6-9	50-67

Versuche wurden in der Rieselfase durchgeführt

Katalysator: Bayer 55-t, 6 mm Pellets

Beispiel	Reaktor- temperatur (°C)	Reaktor- druck (bar)	H <sub>2</sub> [l/h]	LHSV [h <sup>-1</sup> ]	AOX-Gehalt Abwasser (Eingang)	AOX-Gehalt Abwasser (Ausgang)	Abreinigung des AOX (%)
5	60	10	43	1	17	7	59
6	60	10	80	1	14-18	9-10	30-50
7	40	10	80	1	16	10	38
8	80	10	80	1	15	7	53
9	60	10	43	2	10-17	6-8	40-53

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung des AOX-Gehaltes von AOX-haltigen Abwässern, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abwässer in der Sumpffase oder in der Rieselfase bei 20 bis 100°C und bei 1 bis 20 bar mit überschüssigem Wasserstoff an einem Nickel oder Kobalt enthaltenden Katalysator behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abwässer aus der Propylenoxid-Herstellung über den Chlorhydrinweg oder aus der Epichlorhydrin-Herstellung stammen.



3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abwässer zusätzlich eine hohe Fracht an anorganischen Salzen mit 10 bis 50 g/l, bevorzugt 20 bis 40 g/l an anorganischem Halogenid, gerechnet als Chlorid, enthalten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Nickel bzw. Kobalt als Raney-Katalysatoren vorliegen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei 30 bis 90°C gearbeitet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei 40 bis 85°C gearbeitet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei 5 bis 15 bar gearbeitet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in kontinuierlicher Fahrweise gearbeitet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem pH-Wert von 6 bis 9, bevorzugt 6 bis 8 gearbeitet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Abwasser mit einer LHSV von 1 — 50 h<sup>-1</sup>, bevorzugt 1 — 10 h<sup>-1</sup>, bezogen auf das Katalysatorvolumen, geführt wird.